

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-275563

(P2002-275563A)

(43) 公開日 平成14年9月25日 (2002.9.25)

(51) Int.Cl.⁷

C 2 2 C 9/02

識別記号

F I

C 2 2 C 9/02

テーマコード* (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-79627 (P2001-79627)

(22) 出願日 平成13年3月21日 (2001.3.21)

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番26号

(72) 発明者 ▲ふご▼野 章

山口県下関市長府港町14番1号 株式会社

神戸製鋼所長府製造所内

(74) 代理人 100100974

弁理士 香本 薫

(54) 【発明の名称】 熱間圧延可能なりん青銅

(57) 【要約】

【課題】 熱間圧延において割れの発生のない熱間圧延可能なりん青銅を得る。

【解決手段】 Sn: 0.5~8.0% (質量%、以下同じ)、P: 0.005~0.05%、及びFe、Ni、Co、Mn: 1種又は2種以上を総量で0.003~0.04%含み、S: 0.003%以下、Pb、Bi、Sb、As、Se: 総量で0.002%以下、H: 0.0001%以下、O: 0.003%以下に規制され、残部Cu及び不可避免的不純物からなりん青銅。必要に応じて、さらに、Zn: 0.01~2.0%を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Sn：0.5～8.0%（質量%、以下同じ）、P：0.005～0.05%、及びFe、Ni、Co、Mn：1種又は2種以上を総量で0.003～0.04%含み、S：0.003%以下、Pb、Bi、Sb、As、Se：総量で0.002%以下、H：0.0001%以下、O：0.003%以下に規制され、残部Cu及び不可避免の不純物からなる熱間圧延可能なりん青銅。

【請求項2】 さらに、Zn：0.01～2.0%を含み、残部Cu及び不可避免の不純物からなる熱間圧延可能なりん青銅。

【請求項3】 さらに、Cr：0.001～0.05%、Ti：0.001～0.05%、Zr：0.001～0.05%の1種又は2種以上を総量で0.001～0.05%含むことを特徴とする請求項1又は2に記載された熱間圧延可能なりん青銅。

【請求項4】 さらに、Al：0.001～0.03%、Mg：0.001～0.03%の1種又は2種を総量で0.001～0.03%含むことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載された熱間圧延可能なりん青銅。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は端子・コネクタ・リレー等の電気、電子部品に用いる熱間圧延可能なりん青銅に関する。

【0002】

【従来の技術】りん青銅（JIS C5111、C5102、C5191、C5212、C5210）は端子、コネクタ、リレー等の電気、電子部品に広く用いられている。りん青銅板、条の製造方法としては、横型鑄造した厚さ1.0～3.0mm程度の鑄塊を均質化処理後、冷間圧延と焼鈍を繰り返して行う方法が最も一般的である。一部、厚さ100～200mm、幅400～600mm、長さ3000～6000mm程度の寸法の鑄塊を熱間圧延し、その後冷間圧延と焼鈍を繰り返して行う方法も実施されている。

【0003】りん青銅は熱間加工が難しいため、熱間圧延によって製造するためには、種々の対策が考えられており、例えば特開昭58-113334号公報、特開昭61-130478号公報、特開昭63-35761号公報等に組成、製法が提案されている。特開昭58-113334号公報にはSn：1.0～7.0%、P：0.01～0.08%、Fe：0.05～0.5%、残部Cu及び不可避免不純物からなるりん青銅が提案されている。りん青銅の熱間脆性を防止するためにFeを0.05%以上添加している。特開昭61-130478号公報にはSn：3～12%、P：0.01～0.5%、残部Cuからなるりん青銅の鑄塊を加工率10～30%

の熱間加工を行った後、冷却し再度加熱して熱間加工を施す方法が提案されている。さらに特開昭63-35761号公報にはSnを7%以下含み、Pb：0.002%以下、Bi：0.001%以下であるりん青銅を割れなく熱間圧延する圧延温度、加工条件が提案されている。Co、Feに熱間圧延性改善効果があり、0.1%以下含有してもよいことが記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】前記の横型鑄造材よりりん青銅板、条を製造する方法においては、熱間圧延の工程を含まないため、長時間高温の均質化処理工程が必要であること及び板、条材において、圧延平行方向と直角方向の機械的性質の異性が発生しやすいなどの問題がある。一方、熱間圧延を行って製造する方法においては、熱延時の端面や圧延面における割れを完全に解決できないという問題がある。本発明はこれらの問題を解決し、熱間圧延において割れの発生がなく、熱間圧延可能なりん青銅を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明に係るりん青銅は、Sn：0.5～8.0%、P：0.005～0.05%、及びFe、Ni、Co、Mn：1種又は2種以上を総量で0.003～0.04%含み、S：0.003%以下、Pb、Bi、Sb、As、Se：総量で0.002%以下、H：0.0001%以下、O：0.003%以下に規制され、残部Cu及び不可避免の不純物からなる。上記りん青銅は、必要に応じて、①Zn：0.01～2.0%、②Cr：0.001～0.05%、Ti：0.001～0.05%、Zr：0.001～0.05%の1種又は2種以上を総量で0.001～0.05%、③Al：0.001～0.03%、Mg：0.001～0.03%の1種又は2種を総量で0.001～0.03%、以上①～③をそれぞれ単独又は適宜組み合わせることで含有することができる。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明では、熱間加工性を向上させるFe、Ni、Co、Mnの添加を最小限に抑える一方、熱間加工性を阻害するS、Pb、Bi、Sb、As、Se、H、Oを全てごく微量に規制することにより、割れを全く起こすことなく、りん青銅を熱間圧延することができるようになった。以下、本発明に係るりん青銅の成分組成について説明する。

Sn：0.5～8.0%

Snは固溶強化により機械的性質、硬さ、ばね限界値を向上させる。しかし、0.5%未満ではその効果がなく、8.0%を越えるとその他の組成を発明の範囲内にしても熱間圧延時に割れが発生しやすくなる。

P：0.005～0.05%

Pは溶解鑄造時に溶湯を脱酸し、溶湯の湯流れを改善し、鑄塊の健全性を向上させる。鑄塊中には粒界にCu

3 Pなどの化合物の形で存在する。しかし、0.005%未満では前記効果が得られず、0.05%を超えると粒界に偏析するPの量が多くなり熱延時に粒界で割れやすくなる。

【0007】

Fe~Mn：総量で0.003%~0.04%

Fe、Ni、Co、Mnは鋳塊において主としてPと化合物を形成し、熱間加工性を向上させる。しかし、これらの1種又は2種以上が総量で0.003%未満では前記の効果が十分でない。これらの元素自体、またこれらの元素のりん化合物あるいはこれらの元素と他の元素との化合物はいずれも強磁性体であり、これらの元素の1種又は2種以上の総量が0.04%を超えると、端子・コネクターなどの導電部材として用いる場合、磁性の影響が表れ、用途によっては好ましくない。従って、これらの元素は総量で0.003~0.04%とする。なお、前記特開平58-113334号公報には、Feが0.05%未満では熱間脆性を阻止する作用が十分でない旨の記載があるが、同時に特定の有害不純物の含有量をごく微量に規制することで、0.04%以下でも熱間加工性の向上作用が十分に発揮される。この点は本発明者の新たな知見である。

【0008】S：0.003%以下

Sは溶解鋳造に用いる原料、炉材、溶湯表面をカバーする木炭、フラックスより溶湯に取り込まれ、鋳塊の粒界に低融点化合物を形成して存在する。Sが0.003%を超えると、他の元素の含有量を所定範囲としても熱間圧延割れを防止することが難しい。0.002%以下であることが望ましい。

Pb~Se：総量で0.002%以下

Pb、Bi、As、Sb、Seは低融点元素で、ごく微量でも含有されとりん青銅鋳塊の結晶粒界に濃縮して存在し、それが熱延のための加熱で熔融し、熱延時に割れが発生しやすくなる。これらの総量が0.002%を超えると熱延割れを防ぐことが難しくなる。望ましくは総量0.0015%以下、更に望ましくは0.001%以下である。

【0009】O：0.003%以下

Oは大気中で溶解鋳造をする場合、零にすることは難しい。Oが0.003%を超えると鋳塊に酸化物が形成されやすく、溶湯の流動性を低下させる。また熱間割れが発生しやすくなり、薄板にしたときはんだ濡れ性を低下させやすい。望ましくは0.002%以下である。

H：0.0001%以下

Hは大気中で溶解鋳造をする場合、零にすることは難しい。Hが0.0001%を超えると熱間割れが発生しやすくなり、また冷延—焼鈍工程の焼鈍により膨れを発生する。0.00008%以下が望ましく、0.00006%以下がより望ましい。

Zn：0.01~2.0%

Znは溶湯の脱酸作用、金型摩耗の低減効果がある。

0.01%未満では前記効果が十分でなく、2.0%を超えると前記効果が飽和してしまう。

【0010】その他の元素

Cr、Ti、Zrは粒界の強度を向上させ、熱間圧延性を更に向上させる効果がある。また、耐熱性も向上させる。各0.001~0.05%の1種又は2種以上を総量で0.001~0.05%の範囲で添加される。Al、Mgは、脱酸効果があり、Pの含有量を低減できる。また耐熱性を向上させる。各0.001~0.03%の1種又は2種を総量で0.001~0.03%の範囲で添加される。

【0011】ところで、S、Pb、Bi、As、Sb、Se等の低融点元素のうち、Sはりん青銅製造工程におけるスクラップ（鋳造、圧延工程における組成・表面・板厚等の不良部材）や、顧客のスタンピング屑等に付着する圧延油やスタンピング潤滑油から溶解時に混入し、銅原料である電気銅にもppmオーダーで含まれる。Pbは銅線屑にはんだ付け部が混じっている場合、そのはんだ（Sn-Pb）から混入し、電気銅にも最大10ppm程度含有される。Bi、Se、Sb、Asは電解時Cuと共に析出し、特に電気銅の電着面に形成される粒子状の部分に多く含有される。また、BiはPbフリーはんだ（Sn-Bi系）が付着した屑からも混入し、Sbはビニール被覆、合成ゴム被覆線を焼いて被覆を除去した銅線屑の灰分に多く含まれる。本発明ではこれらの不純物元素の全てを前記の通り低いレベルに抑える必要があり、そのため、スクラップ、スタンピング屑、導線屑の厳選及び配合率の低減、品位のよい電解銅の使用など、厳密な原料及び成分管理が必要である。

【0012】本発明に係るりん青銅の製造方法について説明すると例えば次の通りである。鋳型の連続鋳造あるいは半連続鋳造したスラブ鋳塊を主としてSnの含有量に対応する適切な温度に加熱し、所定時間保持後厚さ10~30mm程度に熱間圧延し、熱延材を製作する。熱延材は表面の酸化膜を除去し、冷間圧延と焼鈍を組み合わせ、厚さ0.1mm~0.5mm程度の薄板材に加工する。鋳塊寸法は厚さ100~300mm程度、幅400~800mm程度であれば問題なく熱間圧延できる。熱間圧延において、加熱温度はSn含有量に依存して決められるが、通常700~900℃程度が適切である。例えば4%Sn含有材では800℃程度である。熱延前の加熱保持は、鋳塊において偏析しているSn、P等の合金元素を拡散させてやるのが目的で30~120分程度の所定温度で保持すればよい。

【0013】熱間圧延においては、圧延初期の加工率は小さめにし、圧延のパス回数が多くなるにつれ加工率を大きくすると割れの全くない熱延材を得ることができる。前記特開平61-130478号公報や特開平63-35761号公報に記載されたような特殊な工程をふ

む必要はない。熱延中、熱延材端面を加工するエッジアーを適当に用いることが望ましい。温度が600℃以下になるとりん青銅の延性が低下し、また変形抵抗が大きくなるので、600℃を越える温度で熱間圧延を終了することが望ましい。続く冷延-熱処理の組み合わせで目的とする調質のりん青銅薄板とすることができるが、りん青銅は析出型合金ではないため、熱処理には連続焼鈍炉を用いることができる。また、熱処理後表面に生成した酸化膜(Sn-O、Cu-Oなど)を酸洗、研磨などで除去しておくことでプレス打ち抜き性の向上(金型摩耗の低減)に有効である。

【0014】

*

	Na	Cu	Sn	P	S	Fe	Ni	Co	Mn	Zn	Pb, Bi, As Sb, Seの 総量	O	H	その他の 元素	熱延 結果
本 発 明 例	1	残	1.5	0.013	0.0022	0.008	0.006	0.005	0.01	—	0.0012	0.0016	0.00007	Cr:0.002 Al:0.01	○
	2	残	4.0	0.025	0.0008	0.009	0.006	0.005	0.007	—	0.0009	0.0015	0.00006	—	○
	3	残	4.6	0.021	0.0016	0.012	0.005	—	0.007	—	0.0007	0.0022	0.00008	Ti:0.002 Mg:0.007	○
	4	残	6.4	0.25	0.0005	0.015	0.001	0.004	0.008	—	0.0007	0.0023	0.00006	—	○
	5	残	7.8	0.028	0.0008	0.015	0.004	0.008	0.009	—	0.0008	0.0018	0.00005	Cr:0.01 Ti:0.003 Al:0.008	○
	6	残	4.5	0.035	0.0018	0.008	0.008	—	0.015	1.5	0.0016	0.0025	0.00006	Zr:0.002 Al:0.005 Mg:0.002	○
比 較 例	7	残	4.3	0.06 *	0.0007	0.011	0.007	0.006	0.006	—	0.0006	0.0018	0.00004	Cr:0.004 Al:0.01 Mg:0.004	×
	8	残	4.8	0.025	0.0033 *	0.007	0.006	—	0.011	—	0.0007	0.0015	0.00007	Al:0.01 Mg:0.006	×
	9	残	4.2	0.045	0.0017	0.002 *	—	—	—	—	0.0007	0.0014	0.00006	Ti:0.006 Al:0.005	×
	10	残	4.2	0.011	0.0011	0.01	0.01	—	—	—	0.0008	0.005 *	0.00005	Al:0.01 Mg:0.01	×
	11	残	4.3	0.031	0.0008	0.007	0.006	0.007	0.01	—	0.0012	0.0009	0.00014 *	Cr:0.01 Al:0.007	×
	12	残	4.5	0.028	0.0006	0.008	0.003	0.002	0.009	—	0.0027 *	0.0018	0.00008	Mg:0.003 Zr:0.006	×
	13	残	6.2	0.033	0.0004	0.01	0.003	0.002	0.01	—	0.0032 *	0.0025	0.00006	Al:0.012 Ti:0.008	×

*本発明の組成から外れる箇所

【0016】ここで熱延時に割れが発生していないか目視及び蛍光探傷法で確認した。なお、蛍光探傷法は、これらの試験材全面にマークテック株式会社製浸透探傷用蛍光染料スーパーグローDN-2800IIを塗布、水洗、乾燥し、同じく現像剤のスーパーグローDN-600Sをスプレーして現像後、この試験材に紫外線光を照射することによって行った。これで割れが確認されなかったものを熱延可能、確認されたものを熱延不可能と判定した。その結果を表1にあわせて示す。表1に示すように本発明例のNo. 1~6はいずれも熱延可能であり、比較例のNo. 7~13はいずれも熱延不可能であった。No. 7はPが過剰、No. 8はSが過剰、N

*【実施例】次に本発明に係わるりん青銅の実施例について、比較例と比較して説明する。

(実施例1) 表1に示す化学組成の銅合金をクリプトル炉において、大気中、木炭被覆下で、黒鉛製ブックモールドに溶解鑄造した。鑄塊寸法は50mm×75mm×200mmである。H及びO量は木炭被覆量及び木炭の含水量により変化させた。次いで鑄塊を700~870℃で熱間圧延し、50mmから15mmの板材とした。

【0015】

【表1】

o. 9はFe、Ni、Co、Mnの総量が不足、No. 10はOが過剰、No. 11はHが過剰のため、No. 12、13はPb、Bi、As、Sb、Seの総含有量が過剰のため熱延割れが発生したと考えられる。

【0017】続いて、本発明例の中で代表としてNo. 3を冷間圧延と焼鈍を組み合わせ板厚0.25mmとした。本板材について下記①~④の特性を下記要領にて測定した。その結果を表2に示す。表2に示すように、本発明の規定範囲内の化学組成を有するNo. 2の機械的特性および導電率は、りん青銅C5102に相当する。

【0018】

【表2】

Na	引張強さ (N/mm ²)	耐力 (N/mm ²)	伸び (%)	硬さ (Hv)	導電率 (%IACS)	結晶粒 (μm)
3	618	572	12	201	16	5

【0019】①引張強さ、耐力、伸び；JIS Z 2201に規定されているJIS 5号引張試験片を圧延平行方向に採取して機械加工にて作製し、島津製作所製万能試験機UH-10BでJIS Z 2241の規定に準拠し引張り試験を実施して測定した。なお、ここで耐力とはJIS Z 2241で規定されている永久伸び0.2%に相当する引張り強さである。

②硬さ；JIS Z 2244に規定されている試験方法に準拠して、明石製マイクロピッカース硬度計を用い測定した。測定荷重は4.9N(500gf)とした。

③導電率；JIS H 0505に規定されている非鉄金属材料導電率測定法に準拠して、横川電機製ダブルブリッジ5752を用いた四端子法で行なった。

④結晶粒度；JIS H 0501に規定されている比較法に準拠して測定した。

【0020】(実施例2)表3に示す化学組成の銅合金*

	No	Cu	Sn	P	S	Fe	Ni	Co	Mn	Zn	Pb, Bi, As Sb, Seの 総量	O	H	その他の 元素	熱延 結果
本 発 明 例	14	残	4.1	0.031	0.0004	0.011	0.011	0.005	0.012	—	0.0008	0.0018	0.00005	—	○
	15	残	4.6	0.025	0.0006	0.015	0.003	—	0.002	—	0.0006	0.0013	0.00004	Cr:0.002 Ti:0.002 Mg:0.001	○
	16	残	4.5	0.019	0.0005	0.011	0.003	—	—	1.1	0.0005	0.0016	0.00004	Zr:0.002 Al:0.008	○
	17	残	6.8	0.018	0.0004	0.015	0.004	0.004	0.006	—	0.0006	0.0021	0.00005	Mg:0.01 Cr:0.006	○
比 較 例	18	残	4.4	0.061 [‡]	0.0005	0.011	0.006	—	0.01	—	0.0006	0.0015	0.00007	Cr:0.007 Ti:0.003 Al:0.007	×
	19	残	4.6	0.025	0.0034 [‡]	0.013	0.008	0.004	0.011	—	0.0004	0.0016	0.00006	Al:0.01 Ti:0.004	×
	20	残	4.7	0.031	0.0006	0.006	0.012	0.002	0.009	—	0.0025 [‡]	0.0019	0.00007	Mg:0.003 Cr:0.007	×

*本発明の組成から外れる箇所

【0022】続いてNo. 15～17の熱延材を皮むきし、冷延—連続焼鈍の組み合わせで板厚0.25mm t(幅600mm×コイル)の板とした。本板材について、前記①～④と同じ要領で各特性を測定し、かつ下記⑤～⑥の特性を下記要領にて測定した。その結果を表4に示す。表4に示すように、No. 15、16の機械的

*を現場にて半連続鑄造により溶解鑄造し、厚さ160mm、幅600mm、長さ5000mmの鑄塊を製作した。次いで鑄塊を750～860℃で2時間保持後、厚さ15mmまで6～8パスで熱延した。ここで熱延時に割れが発生していないか、前記と同じく目視及び蛍光探傷法で確認した。これで割れが確認されなかったものを熱延可能、確認されたものを熱延不可能と判定した。その結果を表3にあわせて示す。表3に示すように本発明例のNo. 14～17はいずれも熱延可能であり、比較例のNo. 18～20はいずれも熱延不可能であった。No. 18はPが過剰、No. 19はSが過剰、No. 20はPb、Bi、As、Sb、Seの総含有量が過剰のため熱延割れが発生したと考えられる。

【0021】

【表3】

o. 17の機械的性質及び導電率はC5191に相当する。また、No. 15～17は、圧延方向に平行方向(G. W.)、圧延方向に直角方向(B. W.)ともW曲げ加工性が良好で、はんだ密着性も良好であり、一般的なりん青銅と同等である。

【0023】

【表4】

No.	引張強さ (N/mm ²)	耐力 (N/mm ²)	伸び (%)	硬さ (Hv)	導電率 (%IACS)	結晶粒 (μm)	W曲げ加工性		はんだ 密着性
							G. W.	B. W.	
15	630	578	14	198	17	5	○	○	○
16	611	550	13	203	18	5	○	○	○
17	654	588	12	208	14	5	○	○	○

【0024】⑤W曲げ加工性；CESM0002金属材料W曲げ試験方法に規定されているB型曲げ治具で幅10mm×長さ35mmに加工した供試材をはさみ、油圧プレス機を使って1tonの荷重で曲げ加工を行って測定した。供試材はG. W. とB. W. より採取し、上記曲げ治具の曲げ半径は0.25mmとした。曲げ加工後、供試材の曲げ部が割れ等を呈していないかどうかルーペで検鏡し、割れないものを○と判定した。

【0025】⑥はんだ密着性；はんだ密着性ははんだ白化の有無及びはんだ耐剥離性で評価した。はんだ白化とは通称で、表面まで脆くて電気伝導度が低くはんだ濡れ性に劣る合金層に変化してしまう現象のことを指す。具体的には、245℃の60Sn/40Pbのはんだ槽にあらかじめ非活性フラックスを塗布した材料を5秒間浸

漬してはんだ付けしたあと、150℃オープン中で最大1000時間加熱し、その外観を加熱前のはんだ付けされた供試材と比較し白化の有無を目視で確認した。さらにその後、2mmRで180°曲げた後、平板に曲げ戻し、その際の材料からのはんだの剥離の有無を目視で確認した。

【0026】

【発明の効果】本発明によれば、りん青銅の化学組成を規定することにより、熱間圧延において割れの発生がなく、熱間圧延可能なりん青銅を提供することができる。従来よりあるりん青銅の製造上の問題を解決し、従来のりん青銅と同等の特性を有し、異方性がなく、端子、コネクタ、リレーとして適なりん青銅を熱間圧延により得ることができ、工業的に極めて有用である。